

© EPODOC / EPO

PN - DE2545243 A 19770421  
PD - 1977-04-21  
PR - DE19752545243 19751009  
OPD - 1975-10-09  
IN - HUPFELD JUERGEN DIPL PHYS; HAUFFE KARL PROF DIPL ING DR  
PA - METALLGESELLSCHAFT AG  
EC - C09C1/36D6B  
IC - C09C1/36

© WPI / DERWENT

TI - Light-stable titanium dioxide pigments - by doping with ions of copper, vanadium, manganese, niobium, tantalum, molybdenum, tungsten, antimony  
PR - DE19752545243 19751009  
PN - DE2545243 A 19770421 DW197717 000pp  
PA - (METG ) METALLGESELLSCHAFT AG  
IC - C09C1/36  
AB - DE2545243 Method comprises treating the  $TiO_2$ , which may be calcined, with a cpd. contg. ions chosen from Cu, Mn, V, Nb, Ta, Mo, W, Sb in an amt. corresp. to  $10^{-4}$  - 2.5 atom %, tempering the treated  $TiO_2$  at 500-1100 degrees C for 10-0.1 hr., if necessary adding Cu, Mn and/or V ions, and drying the prod.  
- Titanium dioxide is used as a white pigment esp. in paints and also for delustering syntethic fibres. Such paints used out of doors are affected by the weather and u.v. light and a chalking effect resulting from the action of atomic oxygen (from the  $TiO_2$ ) as the paint binder ensues.  
OPD - 1975-10-09  
AN - 1977-29304Y [17]

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑤1

Int. Cl. 2:

**C 09 C 1/36**

①9 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**Behördeneigentum**

①1

# **Offenlegungsschrift 25 45 243**

②1

Aktenzeichen:

P 25 45 243.1

②2

Anmeldetag:

9. 10. 75

④3

Offenlegungstag:

21. 4. 77

③0

Unionspriorität:

③2

③3

③1

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung eines lichtbeständigen Titandioxid-Pigments

⑦1

Anmelder:

Metallgesellschaft AG, 6000 Frankfurt

⑦2

Erfinder:

Hauffe, Karl, Prof. Dipl.-Ing. Dr.; Hupfeld, Jürgen, Dipl.-Phys.;  
3400 Göttingen

**DT 25 45 243 A 1**

**DT 25 45 243 A 1**

Patentansprüche

- ① Verfahren zur Herstellung eines Titandioxid-Pigments hoher photochemischer Stabilität durch Aufbringen von oxidischen Metallverbindungen und thermisches Nachbehandeln, dadurch gekennzeichnet, daß auf gegebenenfalls geglühtes Titandioxid, Metallionen einer Verbindung der Metalle aus der Gruppe Cu, Mn, V, Nb, Ta, Mo, W und Sb in einer Menge von  $10^{-4}$  bis 2,5 Atom-% aufgebracht werden und das behandelte Titandioxid bei einer Temperatur von 500 bis  $1100^{\circ}\text{C}$  während 10 bis 0,1 Stunden getempert wird, auf welches Gut noch gegebenenfalls Kupfer-, Mangan- und/oder Vanadiumionen aufgebracht werden und das behandelte Gut getrocknet wird.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß gegebenenfalls wasserhaltiges Titandioxid mit Metallionen einer Verbindung der Metalle aus der Gruppe Vanadium, Kupfer und/oder Mangan in einer Menge von  $10^{-4}$  bis  $10^{-1}$  Atom-% versetzt und das behandelte Gut bei einer Temperatur von 600 bis  $1100^{\circ}\text{C}$  während 8 bis 0,25 Stdn. geglüht wird.
- 3) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das geglühte und gegebenenfalls gemahlene Produkt zusätzlich mit Metallionen einer Verbindung der Metalle aus der Gruppe Niob, Tantal, Antimon, Molybdän und Wolfram, insbesondere Niob, in einer Menge von  $10^{-3}$  bis 2,5 Atom-% versetzt und das nachbehandelte Gut bei einer Temperatur von 500 bis  $1000^{\circ}\text{C}$  während 10 bis 0,1 Stunden getempert wird.

- 4) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß geglühtes und gemahlenes Titandioxid mit Metallionen einer Verbindung der Metalle aus der Gruppe Niob, Tantal, Antimon, Molybdän und Wolfram in einer Menge von  $10^{-3}$  bis 2,5 Atom-%, sowie mit Metallionen einer Verbindung der Metalle aus der Gruppe Kupfer, Vanadium und Mangan in einer Menge von  $10^{-4}$  bis  $10^{-1}$  Atom-% versetzt und das nachbehandelte Gut bei einer Temperatur von 500 bis  $1000^{\circ}\text{C}$  während 10 bis 0,1 Stunden getempert wird.
- 5) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß auf das nachbehandelte und getemperte Gut des weiteren Kupfer-, Mangan- und/oder Vanadiumionen in einer Menge von  $10^{-3}$  bis 0,5 Atom-% aufgebracht werden und anschließend das Gut bei einer Temperatur unterhalb  $500^{\circ}\text{C}$  getrocknet wird.
- 6) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbindung von Vanadium eingesetzt wird.
- 7) Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen von Niob und Molybdän, Niob und Antimon oder Niob und Wolfram, verwendet werden.

-3.

Metallgesellschaft AG  
Frankfurt a.M.  
Reuterweg 14

Frankfurt a.M., den 29.9.75  
DrMl/HWi

prov.No. 7 7 1 8 SA

Verfahren zur Herstellung eines lichtbeständigen  
Titandioxid-Pigments

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  
Titandioxid-Pigmenten mit hoher photochemischer Stabilität.

Es ist bekannt, Titandioxid als Weißpigment, insbesondere  
in Anstrichfarben oder auch zur Mattierung von Synthesefasern  
zu verwenden. Durch den Einfluß der Atmosphäre, insbesondere  
der Lichteinwirkung und UV-Strahlung werden vor allem  
Außenanstriche beeinträchtigt und zeigen als Folge nicht  
ausreichender Wetterbeständigkeit einen Kreidungseffekt.  
Nach bekannten Vorstellungen soll das dem Sonnenlicht  
ausgesetzte Titandioxid-Pigment atomaren Sauerstoff ab-  
spalten, der als Oxidationsmittel für das Bindemittel des  
Anstrichfilms wie Alkyd- oder Melaminharz, dient und dieses  
schließlich zerstört. Die mangelnde Bindemittelwirkung macht  
sich dann als sogenannte Kreidung bemerkbar (US-PS 2 671 031).

-2- 4.

Es ist daher seit langem bekannt, die Photosensibilität von Titandioxid-Pigmenten durch den Einbau anderer Elemente in das Kristallgitter zu vermindern. Nach bekannten Vorschlägen soll der schädigende Einfluß von Titandioxid-Pigment dadurch aufgehoben werden, daß dem Titandioxidhydrat vor dem Glühen unter normalen Verhältnissen zwischen 70 und 1100°C geringe Mengen von höherwertigen Metallen, z.B. Molybdän, Wolfram, Niob, Tantal, Antimon, Zink oder Seltene Erdmetalle zugesetzt werden (DT-PS 703 182; Winnacker-Küchler Bd. II, 1959, S. 576). Nach weiteren bekannten Vorschlägen hat man auch die fertig gebildeten Titandioxidpigment-Teilchen mit Oxiden oder Hydroxiden von Aluminium, Silicium, Zink, Chrom oder Zirkonium behandelt. Dabei soll keine vollkommene Umhüllung der einzelnen Pigmentteilchen und nur eine Absättigung der aktiven Zentren eintreten. Schließlich ist es auch bekannt, auf das geprühte, fertig gebildete Titandioxid-Pigment Oxide oder Hydroxide des fünfwertigen Arsen oder Antimon aufzubringen und das Produkt lediglich noch einer Trocknung bei mäßig erhöhten Temperaturen zu unterziehen (DT-PS 12 16 464). In ähnlicher Weise ist man bei der Aufbringung der Metalle der Nebengruppen der IV. und V. Gruppe des Periodensystems vorgegangen (US-PS 2 218 704; DT-OS 24 07 429).

Die bekannten Verfahren haben zwar eine gewisse Verbesserung der Photostabilität von Titandioxid-Pigmenten bewirken können. Jedoch ist der erreichte Grad der Verbesserung noch nicht in allen Fällen ausreichend, bzw. es wird keine ausreichende Photostabilität für die in den Anstrichfarben enthaltenen unterschiedlichsten Bindemittel bzw. Polymeren, bewirkt.

-3-

709816/0956



-4- . 5.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zu Grunde, diese Nachteile zu beseitigen und ein ausreichend photostabiles Titandioxid-Pigment zu schaffen und einen Weg zu dessen Herstellung anzugeben.

In ausgedehnten Untersuchungen an  $\text{TiO}_2$ -enthaltenden Anstrichen wurde nun folgendes gefunden. Durch die Sonnenbestrahlung, insbesondere UV-Bestrahlung eines  $\text{TiO}_2$ -Pigmente enthaltenden Anstrichs werden in der Nähe der Oberfläche des  $\text{TiO}_2$ -Kornes Elektron-Lochpaare bis zu einer Tiefe von etwa  $10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  cm erzeugt, wobei der grössere Teil in freie Elektronen und Defektelektronen (=Elektronenlöcher) dissoziiert und zur Erhöhung der Stromleitung (=Photoleitung) beiträgt. Wie bei Photohalbleitern öfter der Fall, ist eine direkte Rekombination der durch Licht erzeugten zusätzlichen Ladungsträger aus energetischen Gründen nur schwach ausgeprägt. Stattdessen werden die Elektronen und Defektelektronen durch Rekombination über Zwischen-niveaus in zwei Teilschritten vernichtet. Es wurde festgestellt, daß bei dem normalerweise vorliegenden System Titandioxid-(Luft-)Sauerstoff der adsorbierte Sauerstoff als Oberflächen-Rekombinationszentrum wirksam wird. Die beim Rekombinationsprozeß freiwerdenden Energien entsprechen als Summe natürlich 3,05 eV, dem Bandkantenabstand des Halbleiters und müssen in irgend einer Form an die Umgebung abgegeben werden. Der eigentliche Reaktionsmechanismus der photokatalytischen Oxidation, die dem bekannten Kreidungseffekt zugrunde liegt, ist noch nicht in allen Einzelheiten geklärt. Unzweifelhaft sind jedoch die folgenden Befunde. Eine Kreidung  $\text{TiO}_2$ -haltiger Farb-anstriche tritt immer dann stark in Erscheinung, wenn  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  und UV-Licht gleichzeitig auf Anstriche einwirken, ("FATIPEC" Kongress-Band 1970, S. 107, Verlag Chemie), in denen  $\text{TiO}_2$ -Pigmente mit relativ hohen

-4-

709816/0956

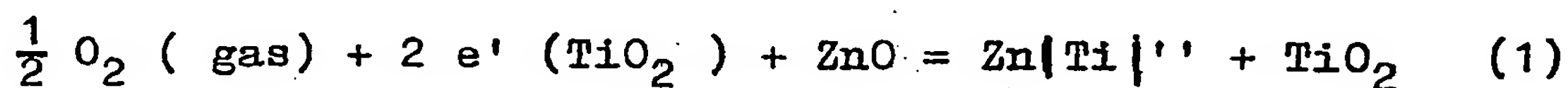


-4- - 6.

Elektronenkonzentrationen verwendet werden. Die durch Licht erzeugten Defektelektronen stellen ein Oxidationsmittel dar. Durch an der Oberfläche in Form von  $O_2^-$  ionosorbiertem Sauerstoff wird eine negative Oberflächenladung mit positiver Raumladung im Innern der Pigmentteilchen erzeugt, als deren Folge ein elektrisches Feld zwischen der Oberfläche und dem Inneren resultiert, in dem sich die durch Licht erzeugten Defektelektronen bevorzugt zur Oberfläche bewegen. In Gegenwart von Feuchtigkeit werden oxidativ hochwirksame, angeregte chemische Spezies, wie z.B. OH-Radikale,  $H_2O_2$ , atomarer Sauerstoff, erzeugt.

Aus vorstehendem ergibt sich, daß es offensichtlich darauf ankommt, eine Reaktion der durch Licht erzeugten Defektelektronen mit anschließenden Folgereaktionen weitgehend zu verhindern.

In bekannten Verfahren hat man zwar schon Oxide in das  $TiO_2$ -Kristallgitter eingebaut, wie Antimonoxid oder Zinkoxid. Hierbei kann beispielsweise mit einem Einbau von  $Zn^{2+}$ -Ionen ins  $Ti^{4+}$ -Ionen-Teilgitter gemäß



gerechnet werden, wobei  $Zn|Ti|''$  ein Zinkion auf einem Titanionen-Gitterplatz und  $e' (TiO_2)$  ein freies Elektron im  $TiO_2$ -Gitter bedeutet. Dieser Einbau führt zu einer Erniedrigung der Konzentration der freien Elektronen und beeinflußt damit das Einwandern von Defektelektronen zur Oberfläche infolge der schwächer, ausgebildeten Ionosorption von Sauerstoff-Molekülen. Der Reaktionspartner  $O_2^-$  (ads)

-2- . 4.

wird also in seiner Oberflächen-Konzentration herabgesetzt unter gleichzeitigem Abbau des durch ihn hervorgerufenen Elektronen abweisenden und Defektelektronen anziehenden elektrischen Feldes in Oberflächennähe der  $\text{TiO}_2$ -Körner. Das im  $\text{TiO}_2$ -Kristallgitter eingebaute  $\text{ZnO}$  bewirkt also nur eine Verringerung der Konzentration der freien Elektronen, ohne jedoch als Rekombinationszentrum aktiv zu werden.

Es ist also Aufgabe der Erfindung, einen Weg und eine Möglichkeit aufzuzeigen, um einmal den durch Licht erzeugten Defektelektronen den Zutritt zur Oberfläche weitgehend zu verwehren und zum anderen um Rekombinationszentren möglichst auch im Innern des Pigmentkristalls anzubieten, so daß hierdurch die die Oxidation einleitenden Reaktionsschritte mit den Defektelektronen weitgehend verhindert werden. In Verfolgung dieses Zieles muß daher der Oberflächenbereich des  $\text{TiO}_2$ -Kornes gegenüber dem Korninnern positiv aufgeladen werden, so daß die Defektelektronen, die ja eine positive Ladung darstellen, von der Oberfläche in das Innere des Kristalls abgestoßen werden.

Die Erfindung löst diese Aufgabe mit einem Verfahren zur Herstellung eines Titandioxid-Pigments hoher photochemischer Stabilität durch Aufbringung von oxidischen Metallverbindungen und thermisches Nachbehandeln. Das Verfahren der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß auf gegebenenfalls geglähtes Titandioxid Metallionen einer Verbindung der Metalle aus der Gruppe Cu, Mn, V, Nb, Ta, Mo, W und Sb in einer Menge von  $10^{-4}$  bis 2,5 Atom-% aufgebracht werden und das behandelte Titandioxid bei einer Temperatur von 500 bis  $1100^\circ\text{C}$  während 10 bis 0,1 Stunden getempert wird, auf welches Gut noch gegebenenfalls Kupfer-, Mangan- und/oder Vanadiumionen aufgebracht werden und das behandelte Gut getrocknet wird.

-6-

709816/0956

- 8.

Das Titandioxid kann in der Anatas- oder Rutil-Modifikation vorliegen.

Die Metallverbindungen können in Wasser lösliche oder in Wasser dispergierte Metallverbindungen sein. Gemäß der Erfindung werden bestimmte Mengen einer Metallverbindung mit einem höher als 4-wertigem Metallion auf die Oberfläche der Körner aufgebracht. Durch Tempern bei höheren Temperaturen diffundieren diese Metallionen in den Oberflächenbereich der  $\text{TiO}_2$ -Körner ein und es wird ein Konzentrationsgradient der höherwertigen Metallionen von der Oberfläche ausgehend in den Kristall hinein erzeugt. Für den Einbau solcher Metallionen in einem Konzentrationsgradienten kommen die Ionen der Metalle aus der Gruppe Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram und Antimon, insbesondere Niob, in Frage. Zweckmässig werden diese Metallverbindungen auf geglühtes und gemahlenes Titandioxid in Form ihrer Oxide oder Hydroxide aufgebracht. Dabei können die Hydroxide oder Oxide als solche dem Titandioxid zugefügt werden oder aber auch durch Hydrolyse aus wasserlöslichen Salzen auf dem  $\text{TiO}_2$ -Korn aufgefällt werden. Die Metallionen werden in einer Menge von  $10^{-3}$  bis 2,5 Atom-% dem Titandioxid zugesetzt. Die Temperung erfolgt bei einer Temperatur von 500 bis  $1000^\circ\text{C}$  und sie wird während einer Dauer von 10 bis 0,1 Stunden vorgenommen. Dabei ist es für den Pigment-Fachmann ersichtlich, daß einer Glühtemperatur in der Nähe der unteren Grenze des Temperaturbereichs die längere Glühdauer zuzuordnen ist und umgekehrt.

Es hat sich ferner als vorteilhaft erwiesen, jeweils Verbindungen von zwei Metallen aufzubringen, beispielsweise von Niob und Molybdän, Niob und Wolfram oder Niob und Antimon.

-7-

709816/0956

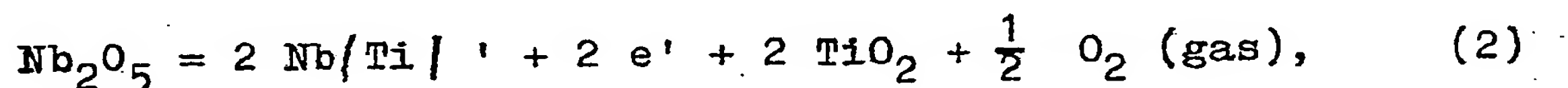
-7- -8-

Für den Einbau von Metallionen in einem Konzentrationsgradienten kommen aber auch Metallionen einer Verbindung aus der Gruppe der Metalle Kupfer, Mangan und insbesondere Vanadium in einer Menge von  $10^{-4}$  bis  $10^{-1}$  Atom-% in Frage. Für die Funktionsweise und den Einbau dieser Metallionen in einem Konzentrationsgradienten ist es aber erforderlich, daß auch wenigstens Metallionen aus der Gruppe der Metalle Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram oder Antimon, insbesondere Niob, in einem Konzentrationsgradienten in  $\text{TiO}_2$ -Kristall eingebaut werden. Dabei ist es für die Wirkung unerheblich, ob die Metallionen dieser beiden Gruppen, wie Vanadium und Niob, gleichzeitig oder nacheinander auf dem  $\text{TiO}_2$ -Kristall aufgebracht und durch Temperung in Form eines Konzentrationsgradienten eingebaut werden.

Während der Temperung diffundiert z.B. im Falle des Niob, ein Teil der  $\text{Nb}^{5+}$ -Ionen in das  $\text{TiO}_2$ -Gitter ein unter Erzeugung eines Konzentrationsgradienten der  $\text{Nb}^{5+}$ -Ionen. Dieser Sachverhalt ist schematisch in Abbildung 1 für den Einbau von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in den Oberflächenbereich eines  $\text{TiO}_2$ -Korns dargestellt. Die Konzentration der  $\text{Nb}^{5+}$ -Ionen an der Oberfläche sei  $c_{\text{Nb}^{5+}}$ .

Nach einer gewissen Glühdauer verläuft die  $\text{Nb}^{5+}$ -Konzentration im Oberflächenbereich des Kristalls,  $c_{\text{Nb}^{5+}}$ , in der in Abbildung 1 angegebenen Weise bis zu einer gewissen Tiefe  $x_1$ .

Die beim Einbau von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  gleichzeitig erzeugten freien Elektronen  $e'$



dringen auf Grund ihrer höheren Beweglichkeit tiefer in das Kristallinnere ein.

-8- -10.

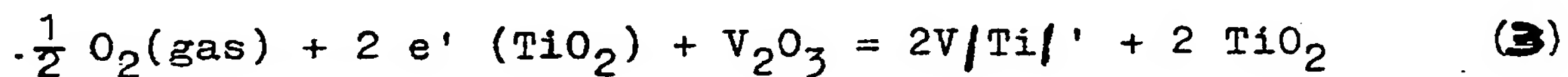
Durch diesen Vorgang ( partielles Abfließen der freien Elektronen ins Innere ) kommt es zu einer lokalen Abweichung von der Elektronenneutralität , die in unmittelbarer Nähe der Oberfläche zu einer positiven und in Richtung zum Kristallinneren zu einer negativen Raumladung führt. In der Gleichung (2) bedeutet das Symbol  $Nb|Ti|'$  ein 5-wertiges Niobion auf einem Gitterplatz eines 4-wertigen Titanions und der Punkt am Symbol die positive Überschußladung der Störstelle. Aufgrund dieser Maßnahme stellt der Oberflächenbereich der  $TiO_2$ -Körner eine positive Raumladung dar, die ein Einwandern von Defektelektronen zur Oberfläche erschwert. Ein Abwandern von Defektelektronen in das Kristallinnere wird begünstigt, wenn dort Rekombinationszentren angeboten werden, wo die Defektelektronen durch Rekombination mit noch fließenden freien Elektronen verschwinden können.

Die Wirksamkeit dieses Prinzips wurde durch Messung teilweise drastisch erhöhter Photoströme an z.B. Pulver-Bindemittelschichten, enthaltend  $Nb^{5+}$  dotierte  $TiO_2$ -Pigmente für den Fall der oben skizzierten Polarität, aber auch mit  $Al^{3+}$  dotierten  $TiO_2$ -Pigmenten für den Fall umgekehrter Polarität eindeutig nachgewiesen. Hierbei brachte eine Dotierung mit  $Nb^{5+}$ -Ionen den gewünschten Effekt einer Abstoßung der durch Licht erzeugten Defektelektronen ins Innere. Eine inhomogene Dotierung mit niederwertigen Metallionen, wie z.B.  $Al^{3+}$  oder  $Zn^{2+}$ , in dem beschriebenen Sinn erhöht die Defektelektronen-Konzentration an der Oberfläche bei Lichteinstrahlung und kommt für in Lackanstrichen zu verwendendes  $TiO_2$ -Pigment nicht in Betracht. Die Erhöhung der Photoströme durch Ladungsträgertrennung in den durch Dotierung erzeugten lokalen elektrischen Feldern ist gleichzeitig als Bestätigung für eine schwache oder ganz zu vernachlässigende Kopplung der Elektron-Lochpaare anzusehen.



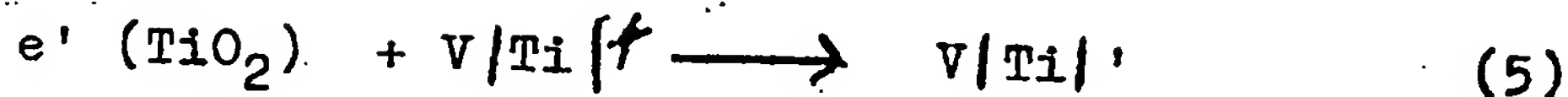
Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden im Kristallinneren Rekombinationszentren für die Defektelektroden bereitgestellt. Zu deren Bereitstellung werden gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren auf das Titandioxid Metallionen einer Verbindung der Metalle aus der Gruppe Kupfer, Mangan und Vanadium in einer Menge von  $10^{-4}$  bis  $10^{-1}$  Atom-% aufgebracht, wobei die Art des Aufbringens in an sich bekannter Weise erfolgt. Insbesondere werden Metallionen des Vanadiums verwendet, die aber auch ganz oder teilweise durch Kupfer oder Mangan ersetzt werden können. Nach dem Aufbringen der Metallionen wird das behandelte Gut bei einer Temperatur von 600 bis  $1100^{\circ}\text{C}$  während 8 bis 0,25 Stdn. geglüht. Durch diese Behandlung werden die Fremdmetailionen homogen im Kristallgitter verteilt und eingebaut. Diese Behandlung für die homogene Dotierung wird zweckmässig vor der Behandlung für die inhomogene Dotierung, wie Nb-Dotierung, vorgenommen. Das heisst, die Metallionen für die homogene Dotierung können beispielsweise direkt dem wasserhaltigen Titandioxidhydrat nach der Hydrolyse der Titansalzlösung zugegeben werden oder aber die homogen zu dotierenden Metallionen können auch der zu hydrolysierenden Titansalzlösung zugegeben und gemeinsam mit dem Titandioxid gefällt werden.

Es wurde weiterhin gefunden, daß die im Gitter der  $\text{TiO}_2$ -Kristalle ein- oder angebauten Kupfer-, Mangan- oder Vanadiumionen unabhängig vom Ort der Dotierung, d.h. homogen, inhomogen oder oberflächendotiert, als ausgezeichnete Zentren für die Rekombination der durch Licht entstehenden Elektronen und Defektelektroden wirken. Als Beispiel seien die Einbau- und Rekombinationsgleichungen für Vanadium angegeben ((3), (4), (5)) :



-10-

-12.



wobei  $\text{V}|\text{Ti}|^{\dagger}$  ein 4-wertiges Vanadiumion auf einem Titanion-Gitterplatz kennzeichnet und das liegende Kreuz am Symbol andeutet, daß die Störstelle keine Überschußladung trägt.

Durch Messung der Dunkel- und Photoströme an Pulver-Bindemittelschichten, enthaltend Vanadium dotierte  $\text{TiO}_2$ -Pigmente, wurde nachgewiesen, daß Vanadium als  $\text{V}^{3+}$  eingebaut wird. Dabei ist es selbst in geringen Konzentrationen in der Lage, die Photoströme weitgehend zu unterdrücken. In Abbildung 1 ist ein Beispiel gewählt, wo nicht nur die  $\text{Nb}^{5+}$ -Ionen, sondern auch die  $\text{V}^{3+}$ -Ionen, diese aber in geringerer Konzentration, in einer inhomogenen Verteilung (Konzentrationsgradient) im  $\text{TiO}_2$ -Kristall vorliegen.

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann es auch zweckmässig sein, zusätzlich zu den in  $\text{TiO}_2$ -Kristall homogen eingebauten z.B. Vanadiumionen ( $\text{V}^{3+}$ ) und den inhomogen im  $\text{TiO}_2$ -Kristall eingebauten, z.B. Niobionen ( $\text{Nb}^{5+}$ ), an der Oberfläche des  $\text{TiO}_2$ -Kristalls noch Kupfer- Mangan- und/oder Vanadiumionen vorzusehen. Diese werden in einer Menge von  $10^{-3}$  bis 0,5 Atom-% auf das  $\text{TiO}_2$ -Pigment aufgebracht, welches bereits Metallionen in homogener und inhomogener Verteilung enthält.

-11-

709816/0956



~~14~~ - 13.

Nach dem Aufbringen, wie Auffällen des z.B. Vanadium in Form von  $V_2O_5$ , wird das Gut lediglich einer Trocknung bei Temperaturen unterhalb  $500^{\circ}C$  unterzogen. Bei einem derartigen Vorgehen wird das eingesetzte Vanadium am  $TiO_2$ -Kristallgitter angebaut und liegt als Oberflächen-dotierung vor.

Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiel 1

Fein gemahlenes Rutil-Pulver wird mit Wasser angeschlämmt ( ca. 1 Liter/kg) und unter ständigem Rühren werden 80 ml einer  $5 \times 10^{-2}$  m  $VOSO_4$ -Lösung ( auf 1 kg Rutil) langsam zugefügt und etwa 1/2 Stunde weitergerührt. Hierbei werden die Vanadiumionen nahezu vollständig adsorbiert, so daß das durch Filtration entwässerte Pigment ca. 0.3 Atom-%Vanadium enthält. Danach wird das so behandelte Pulver nach zwei Trocknungsperioden bei  $80^{\circ}$  und  $150^{\circ}C$  etwa 4 Stunden bei  $750-850^{\circ}C$  geglüht. Nach dem Abkühlen und evtl. Mahlen in der Strahlmühle werden einer erneuten Aufschlämmung des geglühten Produktes unter ständigem Rühren 80 ml einer  $Nb^{5+}$ -haltigen Lösung (  $2,5 \times 10^{-2}$  m  $Nb^{5+}$  - $H_2SO_4$  /  $(NH_4)_2SO_4$ -Lösung) auf 1 kg Rutil zugefügt und etwa 1/2 Stunde weitergerührt. Infolge der Verdünnung der konzentrierten Schwefelsäure hydrolysiert die Lösung und das Niob wird als Oxid auf das Pigment aufgefällt. Durch mehrfaches Waschen und Filtrieren wird die Schwefelsäure entfernt. Danach wird der Filterkuchen g bei  $80^{\circ}C$  vorgetrocknet und anschliessend mehrere Stunden

bei 150°C wärmebehandelt. Schliesslich wird das getrocknete Pulver etwa 2 Stdn. bei 600°C in Luft geglüht.

Diese Behandlung entspricht einer homogenen Dotierung des Pigments mit  $V^{3+}$  und einer steil von der Oberfläche zum Innern der Körner abfallenden Konzentration von  $Nb^{5+}$ .

### Beispiel 2

In diesem Beispiel wird ein  $TiO_2$ -Pigment hergestellt, bei dem zwei verschiedene Fremdmetalle in einem Konzentrationsgradienten im  $TiO_2$ -Kristall dotiert sind. Hierzu wird fein gemahlenes Rutil-Pulver mit Wasser angeschlämmt (ca. 1 Liter/kg) und unter ständigem Rühren werden 80 ml einer  $Nb^{5+}$ -haltigen Lösung ( $2,5 \times 10^{-2} \text{ m } Nb^{5+} - H_2SO_4 / (NH_4)_2SO_4$ -Lösung) auf 1 kg Rutil zugefügt und etwa 1/2 Stunde weitergerührt. Infolge der Verdünnung der konzentrierten Schwefelsäure hydrolysiert die Lösung und das Niob wird als Oxid auf das Pigment aufgefällt. Durch mehrfaches Waschen und Filtrieren wird die Schwefelsäure entfernt. Danach wird das so behandelte Pulver in Trocknungsperioden bei 80°C und 150°C getrocknet. Nach erneutem Aufschlännen des getrockneten Produkts werden unter ständigem Rühren 80 ml einer  $5 \times 10^{-2} \text{ m } VOSO_4$ -Lösung (auf 1 kg Rutil) langsam zugefügt und etwa 1/2 Stunde weitergerührt. Hierbei werden die Vanadiumionen nahezu vollständig adsorbiert, so daß das durch Filtration entwässerte Pigment ca. 0.3 Atom % Vanadium enthält. Danach wird der Filterkuchen bei 80°C vorgetrocknet und anschliessend mehrere Stunden bei 150°C wärmebehandelt. Schliesslich wird das getrocknete Pulver 2 Stunden bei 600°C in Luft geglüht. Diese Behandlung entspricht einer inhomogenen Dotierung des Pigments mit Konzentrationsgradienten von  $V^{3+}$  und  $Nb^{5+}$ .

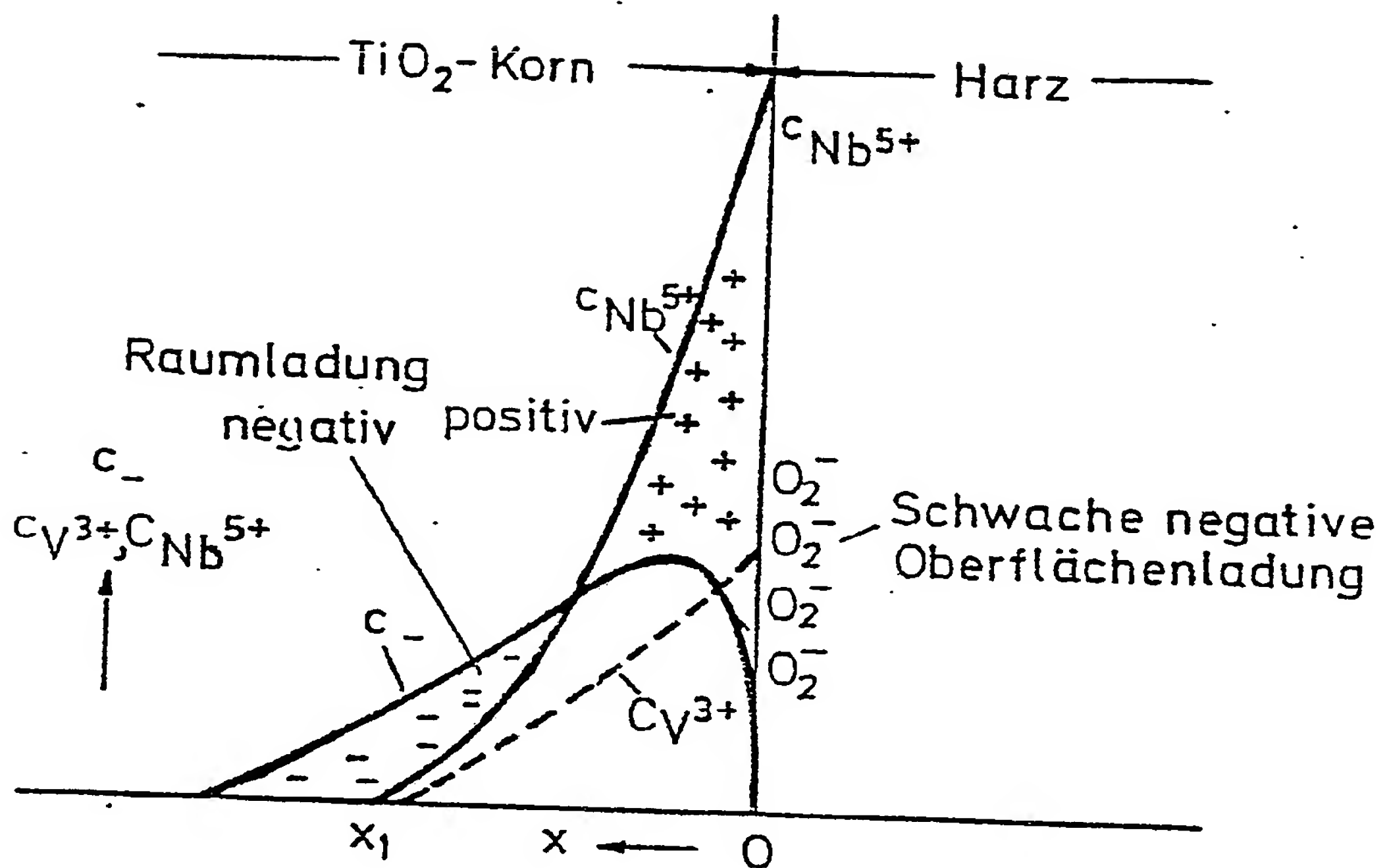


Abbildung 1

209 816 / 956

COPY